

УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

© Ю. А. Кондратенко¹, Н. К. Голубева^{1,2}, А. Г. Иванова¹, В. Л. Уголков¹,
Т. А. Кочина¹, О. А. Шилова¹

¹ Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в Редакцию 31 марта 2021 г.

После доработки 29 ноября 2021 г.

Принята к публикации 29 ноября 2021 г.

Изучено влияние состава покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы на их физико-механические и электрохимические свойства с целью улучшения их защитного действия. В качестве объектов исследования были выбраны три состава покрытий — без наполнителей (состав I) и с высокодисперсными наполнителями (слюда-мусковит и диоксид титана) без (состав II) или с органическим модификатором (эпоксикаучук, состав III). Определены твердость, адгезия (метод решетчатых надрезов), краевой угол смачивания, прочность при ударе и при изгибе, термическая устойчивость полученных материалов, проведены электрохимические испытания покрытий с использованием метода потенциодинамической поляризации. По результатам исследований определен состав III, содержащий высокодисперсные наполнители и эпоксикаучук, для изучения его поведения в натуральных условиях влажного тропического климата.

Ключевые слова: эпоксидные покрытия; циклоалифатическая эпоксидная смола; антикоррозионные покрытия; атмосферная коррозия; термостойкость; эпоксикаучук

DOI: 10.31857/S0044461821100066

Нанесение полимерных покрытий является важным методом защиты стальных конструкций от коррозии. Эпоксидные смолы широко используются в качестве полимерной матрицы для покрытий благодаря превосходной стойкости, стабильным химическим и хорошим физико-механическим свойствам. Однако часто при отверждении эпоксидных смол по всему объему покрытия образуются различные дефекты (микропоры, микротрещины и др.), и, как следствие, существенно снижаются антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий [1, 2]. Наиболее часто используемые эпоксидные смолы на основе бисфенола А, как правило, характеризуются высокой хрупкостью, что ведет к быстрому формированию дефектов и ограничивает применение материалов на их основе в качестве антикоррозионных покрытий [3]. Введение

в состав эпоксидной матрицы различных добавок является одним из наиболее перспективных и эффективных подходов к повышению атмосферостойкости и антикоррозионных свойств покрытий [4, 5]. В настоящее время известен широкий ряд наполнителей (оксиды металлов, цинк- и фосфорсодержащие соединения, углеродные нанотрубки, SiO₂ и др.), введение которых в состав эпоксидного покрытия позволяет повысить его антикоррозионные характеристики и улучшить физико-механические свойства [6–10]. Другим широко используемым в мировой практике подходом к улучшению антикоррозионных и некоторых физико-механических свойств (ударная вязкость, термостойкость и др.) эпоксидных покрытий является модификация их состава различными соединениями с функциональными группами (например, реакционно-

способными жидкими каучуками, полисилоксанами, силесквиоксанами и др.) за счет большей плотности сшивки [11–13].

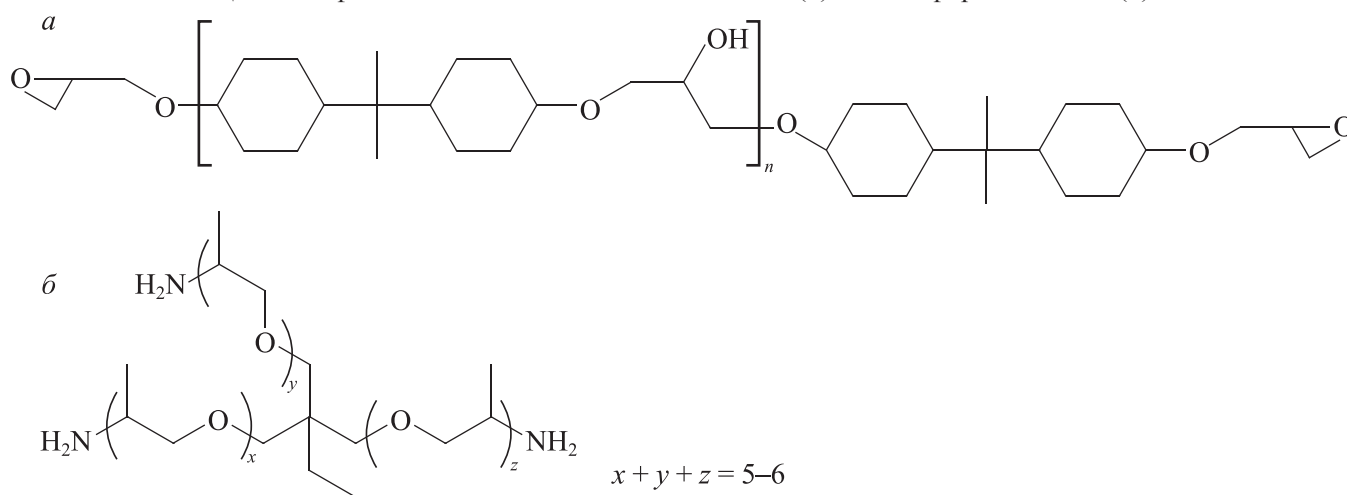
Среди многообразия эпоксидных смол, используемых в качестве связующих в лакокрасочных покрытиях, особо следует выделить циклоалифатические эпоксидные смолы. Материалы на их основе обладают хорошими изоляционными свойствами даже при высоких температурах, высокой химической стойкостью и низкой диэлектрической проницаемостью [14, 15]. Циклоалифатические эпоксидные смолы обладают более высокой атмосферостойкостью по сравнению с эпоксидными на основе диглицидилового эфира бисфенола А [15]. Это связано с отсутствием поглощающих УФ-излучение хромофорных групп, таких как ароматические кольца, которые содержат бисфенолсодержащие эпоксиды [16]. Однако, несмотря на преимущества покрытий на основе циклоалифатических эпоксидных смол, их основными недостатками являются хрупкость и замедленный процесс отверждения по сравнению с ароматическими эпоксидными смолами. В связи с этим с целью разработки защитных покрытий на основе циклоалифатических эпоксидных смол необходимо дополнительно модифицировать их состав.

Цель работы — изучить влияние наполнителей (оксид титана и слюда-мусковит) и эпоксикаучука на физико-механические и антикоррозионные свойства покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы.

Предыдущие эксперименты [17] показали, что состав покрытия, содержащий 55 мас% ST-3000 (см. схему, *a*) и 5 мас% эпоксикаучука Экан-3, является оптимальным, поскольку увеличение содержания эпоксикаучукового компонента приводит к значительному снижению твердости и ухудшению прочностных характеристик покрытия. Выбор слюды-мусковита в качестве основного наполнителя обусловлен тем, что благодаря содержанию силанольных групп в структуре слоистого гидроксисиликата (мусковита) при отверждении композиций образуется единая пространственно сшитая структура [18]. Оксид титана способствует диспергированию силикатных компонентов и катализирует процесс сшивки цепей полимера с силанольными группами гидроксисиликата. В качестве отвердителя был использован полиэфирамин Т-403 (см. схему, *б*). Покрытия, отвержденные полиэфираминами, устойчивы к отслаиванию и выдерживают большие нагрузки [19].

Схема

Циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000 (*a*) и полиэфирамин Т-403 (*б*)



Экспериментальная часть

В работе использовали циклоалифатическую эпоксидную смолу ST-3000 с эпоксидным эквивалентом 227.8 г/экв (KUKDO Chemical Co., Ltd), полиэфирамин Т-403 с эквивалентной массой 81 г/экв (Huntsman Holland B.V.), эпоксикаучук Экан-3 [компонент 1 (ТУ АДИ 381–91), ООО НПК «СТЭП»], толуол

квалификации х.ч., 99.94% (АО «Вектон»), слюду-мусковит (дисперсность <160 мкм, АО «ЛенРеактив») и TiO_2 в кристаллической модификации рутила (дисперсность <200 мкм, АО «ЛенРеактив»).

Для получения покрытий состава I использовали раствор эпоксидной смолы ST-3000 в толуоле (60 мас%) с отвердителем полиэфирамином Т-403 (40 мас% в пересчете на ST-3000). Отверждение по-

крытий достигалось при комнатной температуре в течение не менее 168 ч.

Для получения покрытий составов II и III предварительно в шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л с фарфоровыми шарами (объемом 0.15–0.2 л) загружали следующие компоненты: ST-3000 [60 мас% (состав II) или 55 мас% (состав III)], эпоксикаучук Экан-3 (5 мас%, состав III), слюду-мусковит (35 мас%) и TiO_2 (5 мас%) в толуоле для получения однородной суспензии. После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную композицию выгружали и определяли массовую долю нелетучих компонентов.* Массовая доля нелетучих компонентов для композиций II и III составила $60 \pm 0.1\%$. Покрытия II и III были получены добавлением отвердителя Т-403 в соответствующую композицию (40 мас% в пересчете на ST-3000). Время отверждения покрытий II и III составило 168 и 72 ч соответственно.

Электронные микрофотографии поверхности покрытий были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH. Краевой угол смачивания на поверхности покрытий I–III определен с помощью гониометра ЛК-1 (ООО «НПК Открытая наука»). Твердость покрытий определяли на маятниковом приборе типа ТМЛ с маятником Персоза.** Адгезия покрытия к металлу определялась методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетка «Константа АР» (ООО «К-М»).** Размер решетки составил 3×3 мм при толщине покрытий от 121 до 250 мкм. Прочность покрытия, нанесенного на алюминиевую пластину (толщина 1.5 мм), при ударе определяли с помощью прибора У-1А (ООО «К-М»).** Прочность покрытия, нанесенного на алюминиевую ленту размером $20 \times 150 \times 0.2$ мм, при изгибе вокруг цилиндрического стрежня определена согласно методике.**

Данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии покрытий I–III получены на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 429 CD с ис-

* ГОСТ 31939–2012. Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ.

** ГОСТ Р 52166–2003. Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника.

*** ГОСТ 31149–2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза.

**** ГОСТ 4765–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.

***** ГОСТ 6806–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.

пользованием платино-платинородиевого держателя для образцов. Для анализа продуктов разложения был использован квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 С (Netzsch), позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц. Измерения проводили в интервале температур 40–600°C в динамической атмосфере воздуха (расход воздуха составлял $50 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) со скоростью нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

ИК-спектры покрытий I–III регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2202 (ООО «Инфраспек») в спектральном диапазоне 4000–500 см^{-1} .

Для проверки коррозионной стойкости защитных покрытий I–III были проведены электрохимические испытания с использованием метода потенциодинамической поляризации. Потенциодинамические поляризационные кривые регистрировали в трехэлектродной электрохимической ячейке, подключенной к потенциостату Р-8S (Electrochemical Instruments). Электрохимическая ячейка изготовлялась следующим образом. Стеклообразная трубка цилиндрической формы с внутренним диаметром 3 см была наклеена торцевой стороной на поверхность покрытия, нанесенного на стальную пластину (сталь 08ПС, $50 \times 85 \times 2$ мм). Точно такие же стеклянные трубки были наклеены на специально поврежденную поверхность покрытия и на стальную пластину без покрытия. Повреждение представляло собой крестообразный надрез, сделанный согласно методике.***** Дно цилиндра являлось рабочим электродом, площадь которого составляла 7.07 см^2 . Вспомогательный электрод — платиновая сетка и электрод сравнения — серебряная проволока располагались в цилиндре, не соприкасаясь с его основанием. В качестве электролита использовался 3%-ный раствор NaCl (х.ч., АО «Ленреактив»). Измерение электрохимических параметров при скорости развертки потенциала $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в диапазоне потенциалов $-1 \div 0$ В проводили 1 раз в неделю в течение 2 мес, если рабочий электрод — стальная пластина с неповрежденным покрытием, 1 раз в неделю в течение 3 недель, если рабочий электрод — стальная пластина с поврежденным покрытием, и каждый день в течение 3 сут, если рабочий электрод — пластина без покрытия. Перед началом всех измерений в потенциодинамическом режиме проводили измерение потенциала разомкнутой электрической цепи в течение 200 с.

***** ГОСТ 9.401–2018. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.

Для определения тока коррозии (I_k) и потенциала коррозии (E_k) экстраполировали линейные участки катодной и анодной поляризационных кривых до пересечения их друг с другом. Поляризационные кривые были построены в полулогарифмических координатах ($\lg I-E$). Координаты точки пересечения линейных участков поляризационных кривых соответствуют на оси абсцисс — потенциалу коррозии, а на оси ординат — плотности тока коррозии.**, ** Эффективность ингибиторной защиты покрытий (θ) была рассчитана по формуле**

$$\theta = (I_0 - I/I_0) \cdot 100\%,$$

где I_0 — ток коррозии стальной пластины с покрытием без добавок — ингибиторов коррозии (состав I); I — ток коррозии стальной пластины с покрытием, в состав которого входят добавки — ингибиторы коррозии (составы II и III).

Для изучения антикоррозионных свойств покрытий в натуральных условиях влажного тропического климата покрытия состава III (три образца), нанесенные на стальные пластины (сталь 08ПС) размером $70 \times 150 \times 0,9$ мм, и стальные пластины без покрытия помещали на стенды, расположенные на открытой площадке, в головном отделении Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (г. Ханой, СР Вьетнам). Период экспозиции образцов составил 6 мес. Каждые две недели внешнее состояние образцов контролировали с помощью фотосъемки.

Обсуждение результатов

Во всех ИК-спектрах (рис. 1) покрытий I–III присутствуют уширенные полосы в области 3400 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям ОН-групп. Полосы с максимумами при 2930 и 2860 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям С—Н-связей функциональных групп (CH , CH_2 и CH_3), присутствующих в эпоксидной матрице. Полосы в спектральной области 1460 – 1250 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями групп С—Н, С—О, С— $(\text{CH}_3)_2$. Во всех случаях также присутствуют интенсивные полосы, соответствующие эфирной связи С—О—С, в спектральном интервале 1100 – 1000 см^{-1} .

* Mattsson E. Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers. Ellis Horwood, 1989. P. 25.

** Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И. В. Семеновой. М.: Физматлит, 2002. С. 298.

ИК-спектры покрытий различались в спектральной области ниже 1100 см^{-1} . Наблюдалось существенное уширение полосы при 1100 см^{-1} в случае составов II и III. В случае состава II появляются два заметных пика с максимумами при 1110 и 1020 см^{-1} . Уширение полосы, вероятно, связано с валентными колебаниями Si—О-связей слюды-мусковита, которая является наполнителем в составах II и III. Кроме того, в ИК-спектрах II и III появляются полосы с максимумами в области 529 – 527 и 484 – 475 см^{-1} , которые также являются характеристичными для слюды-мусковита и связаны с деформационными колебаниями связей Si—О—Si и Si—О—Al [20]. Полоса с низкой интенсивностью при 1510 см^{-1} в ИК-спектре состава III, вероятно, связана с валентными колебаниями ароматического кольца эпоксилаучукового компонента.

Все исследуемые составы I–III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы характеризуются хорошими физико-механическими свойствами, такими как адгезия к металлу, твердость и прочность при ударе (табл. 1). Все составы покрытий показали высокую адгезию к металлической подложке без следов отслаивания и сколов. Было обнаружено, что некоторые параметры, такие как угол смачивания, твердость, прочность при ударе и адгезия, практически не зависят от состава покрытия (табл. 1). Однако при переходе от составов I и II к составу III наблюдалось значительное повышение прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня, что, безусловно, связано с введением в состав высоко-

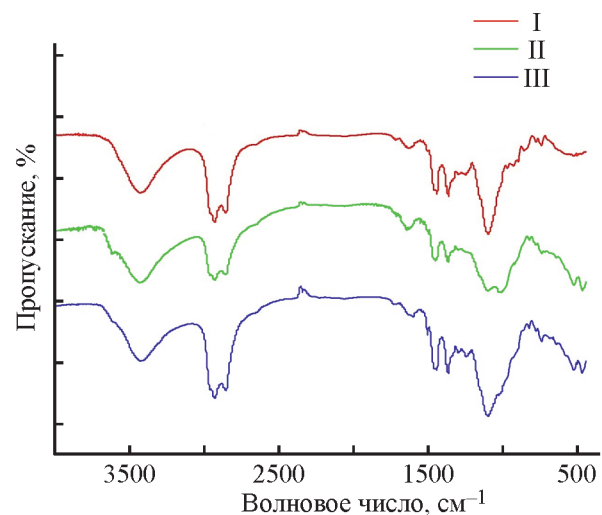


Рис. 1. ИК-спектры покрытий составов I–III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000.

I — ST-3000, II — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO_2), III — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO_2) и эпоксилаучуком Экан-3.

Таблица 1

Физико-механические свойства покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000

Параметр	Покрытие		
	I (ST-3000)	II [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂)]	III [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂) и эпоксилаучуком]
Время отверждения, ч	168	168	72
Твердость, усл. ед.	0.58	0.53	0.59
Толщина, мкм	240	240	220
Краевой угол смачивания, град	68	70	71
Прочность при ударе, см	40	50	40
Прочность при изгибе, мм	10	10	< 1
Адгезия (метод решетчатых надрезов), балл	1	1	1

эластичного эпоксилаучука. Кроме того, введение эпоксилаучукового компонента в состав III значительно сократило время отверждения покрытия со 168 (в случае составов I и II) до 72 ч. Сокращение времени отверждения является существенным преимуществом разработанной композиции III, поскольку, как уже отмечалось ранее, циклоалифатические эпоксидные смолы характеризуются низкой скоростью отверждения.

Было обнаружено, что состав покрытия существенно влияет на термическое поведение покрытий. В частности, при переходе от состава I к составу III наблюдалось возрастание температуры начала деструкции от 175 (состав I) до 194°C (состав III). Термическая деструкция всех составов является многоступенчатым процессом (рис. 2, а). Нагревание состава I до 569°C приводит к практически полной потере массы (97.3%), что, очевидно, связано с полной деструкцией эпоксидного связующего. В случае покрытий II и III изменение массы при аналогичной температуре составило –64.0 и –73.1% соответственно (табл. 2), что связано с наличием термически устойчивых наполнителей в их составах. Кривые ДСК составов II и III схожи между собой, за исключением более интенсивных экзотермических пиков в области 290–340°C в случае состава II (рис. 2, б). В обоих случаях на кривых ДСК наблюдается интенсивный пик с максимумом при 456°C, связанный с экзотермическим эффектом. В случае состава I на кривой ДСК наблюдалось увеличение интенсивности и смещение максимумов экзотермических эффектов в более высокотемпературную область по сравнению с составами II и III, содержащими наполнители. Скорость потери массы в случае состава I значительно превышает скорость деструкции составов II и III.

На первой стадии образец теряет 75.6% массы (потери при 412°C). Выраженные экзотермические эффекты на кривой ДСК с тремя максимумами при 240, 283 и 335°C сопровождаются интенсивными пиками на кривых ионного тока, связанными с выделением воды и углекислого газа. На второй стадии деструкции после 412°C скорость выделения воды и углекислого газа существенно снижается. Изменение массы на второй стадии составило –21.7% в интервале температур 412–569°C. В этом интервале температур на кривой ДСК наблюдался сильный экзотермический эффект при 497°C (табл. 2).

Микрофотографии образцов I–III до и после термического анализа (рис. 3) подтверждают описанные выше заключения о характере термической деструкции. В случае состава I на дне тигля практически ничего не остается. В случае составов II и III после термического анализа остаются белые порошкообразные вещества, состав которых, вероятно, соответствует использованным наполнителям (слюда-мусковит и TiO₂).

Состав III, как наиболее термостойкий, был выдержан при температуре 200°C в течение 5 ч. После термовыдержки покрытие существенно изменяет свой цвет со светло-бежевого на темно-коричневый. На микрофотографиях наблюдались небольшие вкрапления (точечного характера) по всей поверхности образца, которые при эксплуатации покрытия после термического воздействия могут вызвать развитие коррозии. Таким образом, 200°C является предельно допустимой температурой эксплуатации покрытия III. Электронные микрофотографии поверхности покрытия III подтверждают изменение морфологии поверхности после термической обработки (рис. 4). Исследования физико-механических свойств покры-

Таблица 2

Результаты термического анализа покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000

Состав покрытия	T_d , °C (температура соответствует начальной температуре деструкции)	$T_{1\%}$, °C (температура соответствует потере 1% массы)	$T_{5\%}$, °C (температура соответствует потере 5% массы)	Общая потеря массы, %, при 569°C	Пики на кривой ДСК, °C (интенсивность пиков: с — сильный, ср — средний, сл — слабый)
I (ST-3000)	175	215	236	-97.3	240 (↓, с), 283 (↓, ср), 335 (↓, ср), 497 (↓, с)
II [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂)]	185	216	246	-64.0	177 (↓, сл), 291 (↓, ср), 338 (↓, ср), 456 (↓, с)
III [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂) и эпоксикаучуком]	194	221	253	-73.1	207 (↓, сл), 292 (↓, сл), 324 (↓, сл), 456 (↓, с)

тия после термовыдержки показали, что адгезия (метод решетчатых надрезов) не изменяется (1 балл). Однако наблюдалось увеличение твердости покрытия от 0.59 до 0.71 усл. ед. и уменьшение краевого угла смачивания до 59°, что, вероятно, можно связать с увеличением пористости покрытия.

Электрохимические коррозионные испытания стальных пластин с покрытиями I–III в 3%-ном растворе NaCl показали отсутствие тока коррозии. Ток не удалось зафиксировать в течение 2 мес испытаний. В связи с этим были проведены ускоренные электрохимические испытания. Покрытия I–III были повреждены нанесением крестообразного надреза и

затем подвержены воздействию 3%-ного раствора NaCl в течение 3 недель.

В случае пластины без покрытия и пластины с составом I (без наполнителей) был зафиксирован наибольший ток коррозии (рис. 5, табл. 3). Наименьший ток коррозии показала пластина с покрытием III. Вероятно, дополнительное введение эпоксикаучука в состав III совместно с наполнителями значительно усиливает его устойчивость к коррозии ввиду образования более плотной и сшитой структуры по сравнению с составами I и II без эпоксикаучука.

Тип антикоррозионной защиты можно определить по значению потенциала коррозии (E_K). Повышение

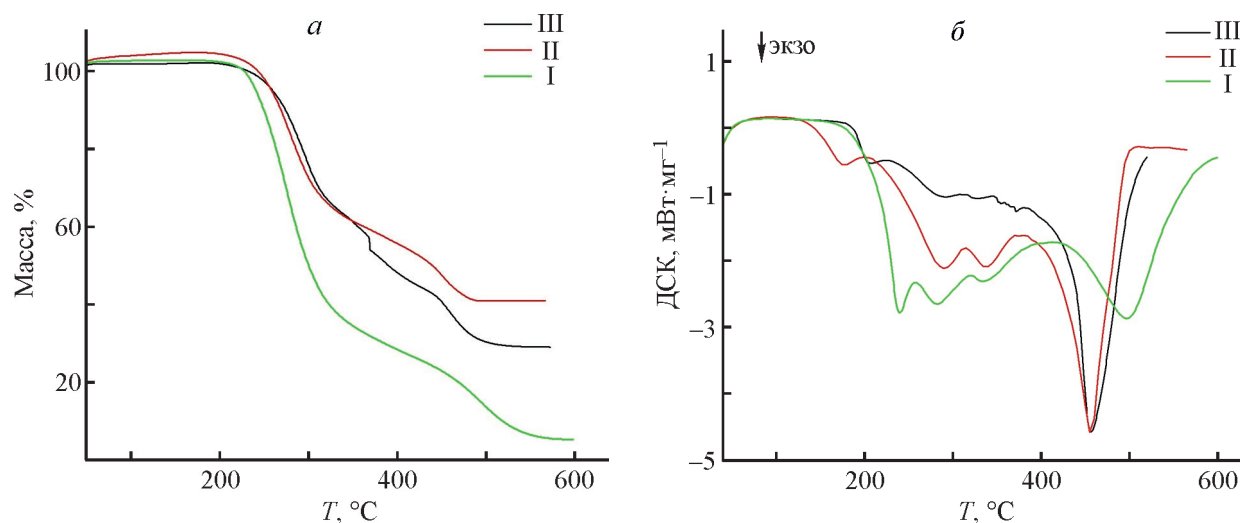


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа (а) и дифференциальной сканирующей калориметрии (б) покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 в интервале температур 40–600°C.

I — ST-3000, II — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂), III — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) и эпоксикаучуком Экан-3.

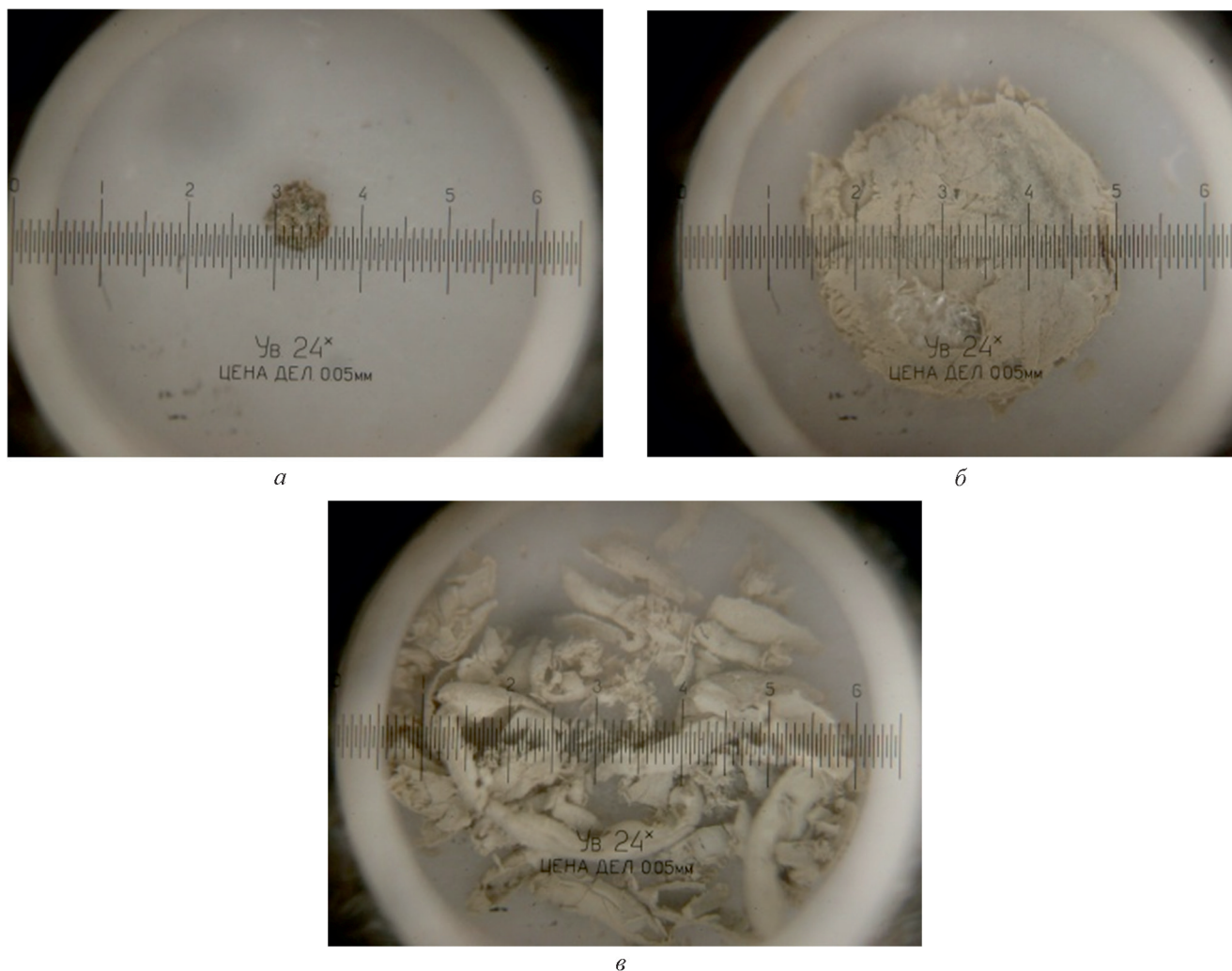


Рис. 3. Микрофотографии образцов покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 после нагрева до 600°C.

а) I — ST-3000, б) II — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂), в) III — ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) и эпоксикаучуком Экан-3.

Таблица 3

Электрохимические параметры стальных пластин с покрытиями на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000, имеющими крестообразный надрез, после выдержки покрытий в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 недель и стальной пластины без покрытия после ее выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 сут

Состав	Потенциал коррозии E_K , мВ	Ток коррозии I_K , А·см ⁻²	Эффективность ингибиторной защиты покрытий θ , %
Пластина без покрытия	-730	$6.5 \cdot 10^{-5}$	—
I (ST-3000)	-720	$5 \cdot 10^{-5}$	—
II [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂)]	-720	$4 \cdot 10^{-5}$	20
III [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO ₂) и эпоксикаучуком]	-720	$8 \cdot 10^{-7}$	98

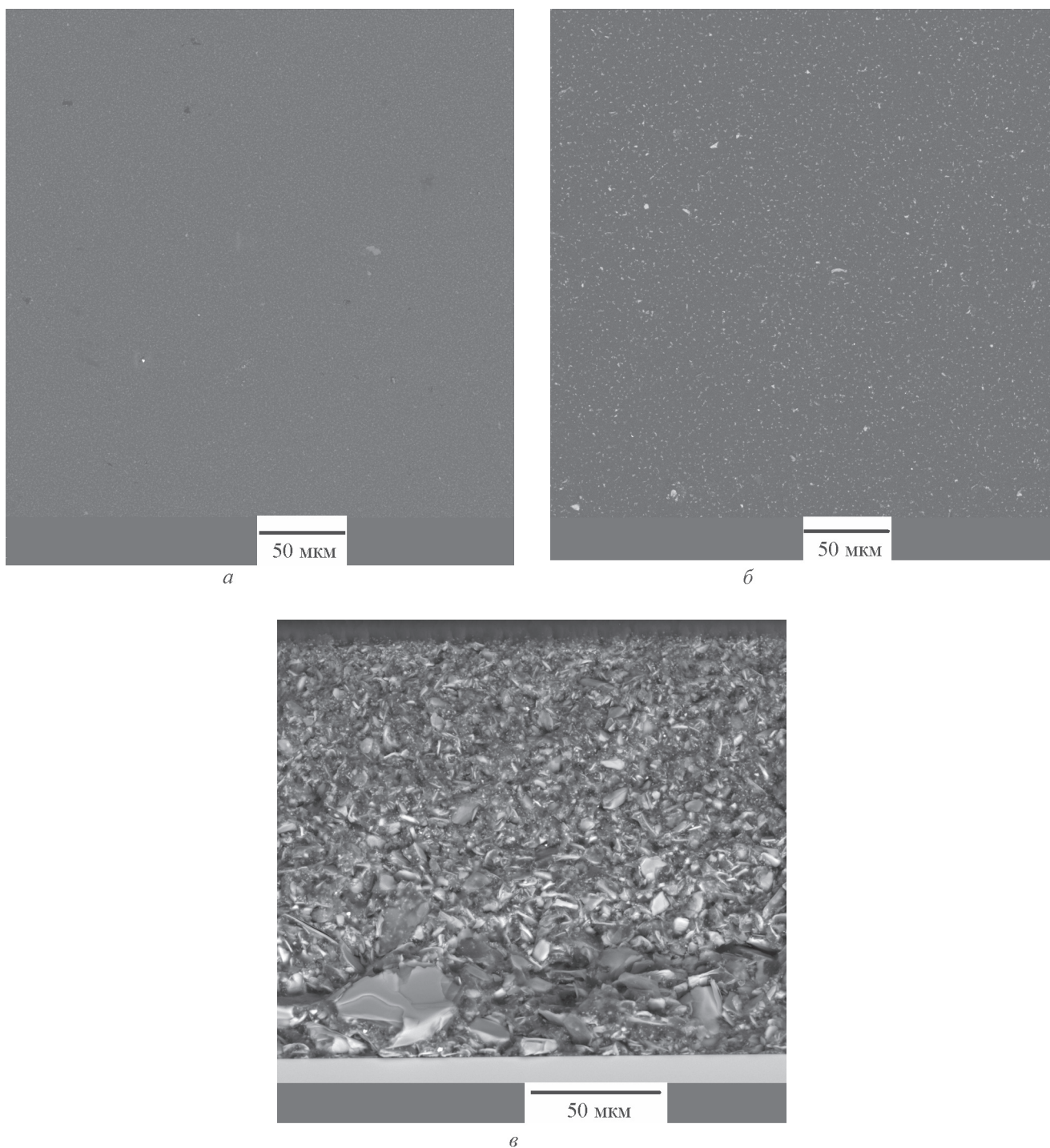


Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхности покрытия состава III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO_2) и эпоксикаучуком Экан-3 после отверждения (а) и после выдержки при температуре 200°C (5 ч): вид сверху (б) и вид сбоку (в).

потенциала коррозии стальных пластин с покрытиями I–III (-720 мВ) в отличие от пластины без покрытия (-730 мВ) свидетельствует об анодной защите этих покрытий [21].

Таким образом, результаты электрохимических испытаний свидетельствуют о высокой устойчивости покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы к коррозии. В случае неповрежденных покрытий ток не удалось зафиксировать в течение

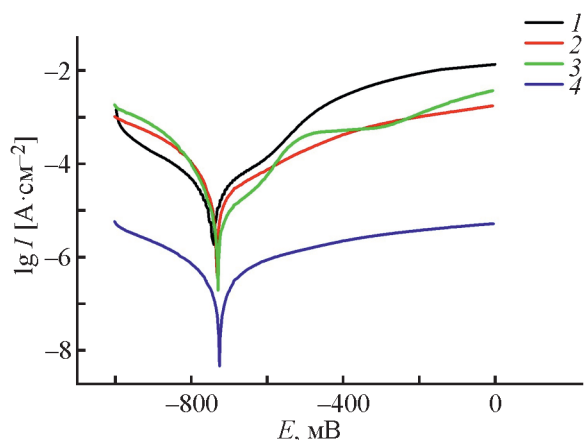


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на пластинах с крестообразным надрезом.

1 — стальная пластина без покрытия после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 сут; 2, 3, 4 — стальные пластины соответственно с покрытиями состава I (ST-3000), II [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂)] и III [ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) и эпоксида каучуком] после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 недель.

2 мес после их выдержки в 3%-ном растворе NaCl, тогда как в работах [22, 23] было показано, что значения плотности тока варьируются в пределах 10⁻¹²–10⁻⁸ А·см⁻² для оксидных покрытий после их выдержки в солевом растворе в течение 30–40 сут. Ускоренные электрохимические испытания показали, что антикоррозионная защита разработанных покрытий I–III усиливается в ряду I < II < III.

Для изучения стойкости к атмосферной коррозии было выбрано покрытие состава III. Спустя 6 мес экспозиции в условиях влажного тропического климата следов коррозии практически не было обнаружено на поверхности покрытия III, за исключением небольших участков по краю пластин (краевой эффект). Следует отметить, что площадь повреждения контрольного образца (без покрытия) составила >99%

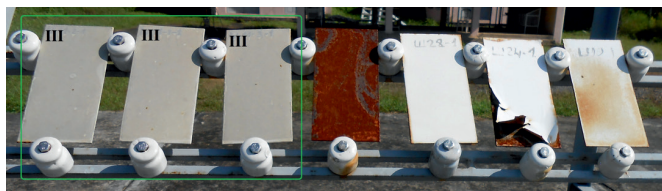


Рис. 6. Испытательный стенд с образцами покрытий (дата 13.09.2020), Ханой, СР Вьетнам.

Покрытия состава III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы ST-3000 с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) и эпоксида каучуком Экан-3 обведены зеленым цветом.

(рис. 6, 4-я пластина слева направо). Устойчивость разработанного состава III к атмосферной коррозии оказалась значительно лучше покрытий на основе перфторированной эпоксидной смолы (рис. 6, 6-я пластина слева направо), которое отслоилось от подложки, и силиконэпоксидной смолы (рис. 6, 7-я пластина слева направо), поверхность которого характеризовались заметными следами коррозии.

Выводы

Изучено влияние наполнителей (смесь слюды-мусковита и диоксида титана) и добавления эпокси-каучукового компонента на физико-механические и электрохимические свойства покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы. Обнаружено, что физико-механические свойства, такие как твердость, краевой угол смачивания, адгезия и прочность при ударе, практически не зависят от состава покрытия. Введение в состав эпокси-каучука существенно повысило прочность покрытия при изгибе и привело к значительному сокращению времени отверждения покрытия. Кроме того, введение наполнителей и эпокси-каучука привело к росту температуры термической деструкции, которая варьировалась в интервале 175–194 (начальная T_d), 215–221 ($T_{1\%}$) и 236–253°C ($T_{5\%}$) при переходе от состава I к составу III. Термообработка покрытия состава III при 200°C в течение 5 ч привела к существенному изменению внешнего вида покрытия и его поверхностных свойств. Ускоренные электрохимические испытания показали, что антикоррозионная защита разработанных покрытий I–III усиливается в ряду I < II < III. Покрытие состава III показало высокую устойчивость к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата (отсутствие следов коррозии после 6 мес экспозиции).

Таким образом, разработанный состав на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной эпокси-каучуком с наполнителями (смесь слюды-мусковита и диоксида титана), представляет собой перспективное атмосферостойкое антикоррозионное покрытие.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290090-1).

Натурные испытания покрытий были выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом

научно-исследовательском и технологическом центре (Тропический центр) в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ю. А. Кондратенко — выбор объектов исследования, постановка задач, анализ и обработка полученных результатов, анализ литературных данных, подготовка текста статьи; Н. К. Голубева — изготовление композиций, нанесение покрытий, исследование физико-механических свойств покрытий; А. Г. Иванова — исследование антикоррозионных свойств покрытий, участие в подготовке разделов «Экспериментальная часть» и «Обсуждение результатов»; В. Л. Уголков — исследование термической устойчивости покрытий; Т. А. Кочина — участие в постановке задач и подготовке раздела «Обсуждение результатов»; О. А. Шилова — постановка задач для натурных испытаний покрытий и участие в подготовке текста статьи.

Информация об авторах

Кондратенко Юлия Андреевна, к.х.н., с.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5032-8977>

Голубева Наталия Константиновна, ст. лаборант ИХС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0074-6561>

Иванова Александра Геннадьевна, к.х.н., в.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2129-7048>

Уголков Валерий Леонидович, к.т.н., с.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2895-0625>

Кочина Татьяна Александровна, д.х.н., проф., г.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7056-9310>

Шилова Ольга Алексеевна, д.х.н., проф., г.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3856-9054>

Список литературы

- [1] Fan W., Wang H., Wang C., Liu Z., Zhu Y., Li K. Epoxy coating capable of providing multi-component passive film for long-term anti-corrosion of steel // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 521. ID 146417. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146417>
- [2] Dong Y., Zhou Q. Relationship between ion transport and the failure behavior of epoxy resin coatings // Corros. Sci. 2014. V. 78. P. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.017>
- [3] Yu M., Lu Q., Cui Z., Wang X., Ge F., Wang X. Siloxane-epoxy composite coatings for enhanced resistance to large temperature variations // Prog. Org. Coat. 2020. V. 139. ID 105457. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105457>
- [4] Dehghani A., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B. Designing a novel targeted-release nano-container based on the silanized graphene oxide decorated with cerium acetylacetonate loaded beta-cyclodextrin (β -CD-CeA-MGO) for epoxy anti-corrosion coating // Chem. Eng. J. 2020. V. 400. ID 125860. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125860>
- [5] Пестов А. В., Осипова В. А., Корякова О. В., Горбунова Т. И. Получение нового материала на основе эпоксидных олигомеров для формирования защитного антикоррозионного покрытия // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 3. С. 385–391. <https://doi.org/10.31857/S0044461820030111>
[Pestov A. V., Osipova V. A., Koryakova O. V., Gorbunova T. I., Smirnov S. V., Veretennikova I. A. Preparation of a new material based on epoxy oligomers for forming corrosion-protective coatings // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 3. P. 400–405. <https://doi.org/10.1134/S107042722003012X>]
- [6] Yi H., Chen C., Zhong F. Preparation of aluminum oxide-coated carbon nanotubes and the properties of composite epoxy coatings research // High Perform. Polym. 2014. V. 26. P. 255–264. <https://doi.org/10.1177/0954008313509390>
- [7] Zhou H., Chen R., Liu Q., Liu J., Yu J., Wang C., Zhang M., Liu P., Wang J. Fabrication of ZnO/epoxy resin superhydrophobic coating on AZ31 magnesium alloy // Chem. Eng. J. 2019. V. 368. P. 261–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.032>
- [8] Oliveira J., Rocha R., Galdino A. Effect of Al_2O_3 particles on the adhesion, wear, and corrosion performance of epoxy coatings for protection of umbilical cables accessories for subsea oil and gas production systems // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. P. 1729–1736. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2018.10.016>
- [9] Lima-Neto P., Araujo A. P., Araujo W. S., Correia A. N. Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments // Prog. Org. Coat. 2008. V. 62. P. 344–350. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.012>
- [10] Kang Y., Chen X., Song S., Yu L., Zhang P. Friction and wear behavior of nanosilica filled epoxy resin composite coatings // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. N 17. P. 6384–6390. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.046>

- [11] *Yahyaie H., Ebrahimi M., Vakili Tahami H., Mafi E. R.* Toughening mechanisms of rubber modified thin film epoxy resins // *Prog. Org. Coat.* 2013. V. 76. P. 286–292.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.09.016>
- [12] *Cai H. P., Hu J., Wang Y. L., Wang J.* Liquid oxygen compatibility and toughness of epoxy resin modified by a novel hyperbranched polysiloxane // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. ID 085338.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab24ef>
- [13] *Shon M. Y., Kwon H. S.* Comparison of surface modification with amino terminated polydimethylsiloxane and amino branched polydimethylsiloxane on the corrosion protection of epoxy coating // *Corros. Sci.* 2009. V. 51. P. 650–657.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.022>
- [14] *Gonzalez M. G., Cabanelas J. C., Pozuelo J., Baselga J.* Preparation of cycloaliphatic epoxy hybrids with non-conventional amine-curing agents // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 103. P. 717–723.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-0980-9>
- [15] *Chen X. M., Ellis B.* Coatings and other applications of epoxy resins // *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* / Ed. B. Ellis. Springer, Dordrecht, 1993. P. 303–325. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9_9
- [16] *Suliga A., Hamerton I., Viquerat A.* Cycloaliphatic epoxy-based hybrid nanocomposites reinforced with POSS or nanosilica for improved environmental stability in low Earth orbit // *Composites. Part B.* 2018. V. 138. P. 66–76.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.010>
- [17] *Кондратенко Ю. А., Голубева Н. К., Буслаев Г. С.* Защитные покрытия на основе циклоалифатической эпоксидной смолы // Сб. тез. докл. XVII Молодежной научной конференции и школы молодых ученых. Россия, Санкт-Петербург, 5–6 декабря 2019 г. С. 67–69.
- [18] *Кочина Т. А., Буслаев Г. С., Ю. А. Кондратенко Ю. А.* Органосиликатные покрытия. От истории создания до инноваций // *Физика и химия стекла.* 2020. Т. 46. № 1. С. 27–43.
<https://doi.org/10.31857/S0132665120010114>
[*Kochina T. A., Buslaev G. S., Kondratenko Yu. A.* Organosilicate Coatings. From Creation to Innovations // *Glass Phys. Chem.* 2020. V. 46. N 1. P. 13–25.
<https://doi.org/10.1134/S1087659620010113>].
- [19] *Darroman E., Durand N., Boutevin B., Caillol S.* Improved cardanol derived epoxy coatings // *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 91. P. 9–16.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.012>
- [20] *Zviagina B. B., Drits V. A., Dorzhieva O. V.* Distinguishing Features and Identification Criteria for K-Dioctahedral 1M Micaceous (Illite-Aluminoceladonite and Illite-Glaucanite-Celadonite Series) from Middle-Infrared Spectroscopy Data // *Minerals.* 2020. V. 10. N 2. ID 153. <https://doi.org/10.3390/min10020153>
- [21] *Al-Sabagh A. M., Abdou M. I., Migahed M. A., Abdelwanees S., Fadl A. M., Deiab A.* Investigations using potentiodynamic polarization measurements, cure durability, ultra violet immovability and abrasion resistance of polyamine cured ilmenite epoxy coating for oil and gas storage steel tanks in petroleum sector // *Egypt. J. Pet.* 2018. V. 27. P. 415–425.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.006>
- [22] *Huang Z., Zhao W., Zhao W., Ci X., Li W.* Tribological and anti-corrosion performance of epoxy resin composite coatings reinforced with differently sized cubic boron nitride (CBN) particles // *Friction.* 2021. V. 9. P. 104–118.
<https://doi.org/10.1007/s40544-019-0329-8>
- [23] *Zhou C., Li Z., Li J., Yuan T., Chen B., Ma X., Jiang D., Luo X., Chen D., Liu Y.* Epoxy composite coating with excellent anticorrosion and self-healing performances based on multifunctional zeolitic imidazolate framework derived nanocontainers // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 385. ID 123835.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123835>